

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-220423
(43)Date of publication of application : 26.08.1997

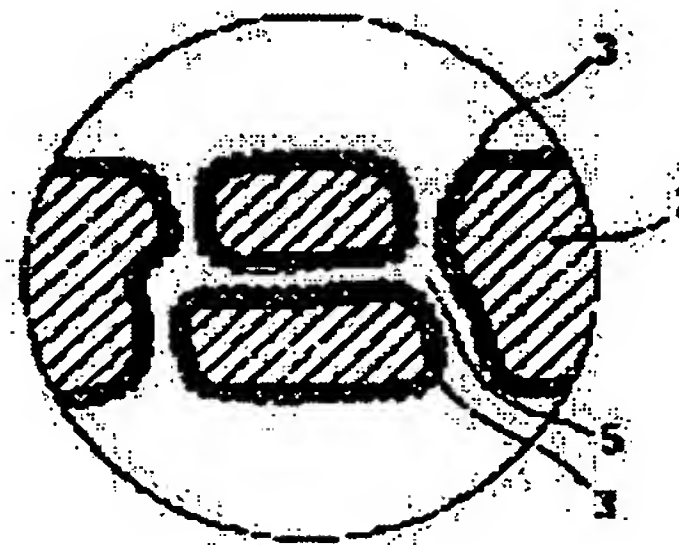
(51)Int.Cl. B01D 46/00
B01D 39/14
B01D 39/20
B01D 53/86
B01D 53/94
B01J 23/40
F01N 3/02

(21)Application number : 08-028069 (71)Applicant : NIPPON SOKEN INC
DENSO CORP
(22)Date of filing : 15.02.1996 (72)Inventor : NAKAYAMA YOSHINORI
NAKANISHI TOMOHIKO
KAGEYAMA TERUTAKA
KONDO TOSHIHARU

(54) DIESEL EXHAUST GAS PURIFYING FILTER AND PRODUCTION THEREOF**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a diesel exhaust gas purifying filter low in pressure loss and having material with a large surface area such as an activated alumina, deposited on the surface and the inside part of a honeycomb cell side wall.

SOLUTION: The filter has a porous ceramic filter constituted so as to collect particulates contained in the exhaust gas on the surface and the inside part of the cell side wall 2 by alternately sealing both ends of the cell opening part of a ceramic honeycomb structural body to make the exhaust gas to flow to the adjacent cell through pores of the cell side wall 2 of the honeycomb. In such a case, the cell wall of the honeycomb structural body has 40-60% porosity and 5-35 μ m average pore diameter and is coated with a slurry containing the activated alumina having smaller particle diameter than the average pore diameter.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]	30.05.2002
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3560408
[Date of registration]	04.06.2004
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Exhaust gas in the cel which passes the pore of the cel side attachment wall of a honeycomb, and adjoins by ***** (ing) the both ends of cel opening of a ceramic honeycomb structure object by turns A sink, It has the porosity ceramic filter which was made to carry out uptake only of the particulate contained in exhaust gas a front face and inside the cel side attachment wall. In the diesel emission-gas-purification filter which supported the catalyst metal which burns said particulate to said side-attachment-wall front face and interior the porosity of the cel side attachment wall at 40 - 65% [said ceramic honeycomb structure object] The diesel emission-gas-purification filter characterized by supporting the high specific-surface-area ingredient with which the thing of a particle size smaller than the average pore size occupies more than 90wt% as support which average pore size is 5-35 micrometers, and supports said catalyst metal.

[Claim 2] The filter according to claim 1 with which the catalyst metal which consists of at least one kind of platinum group metals is supported.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention removes a particulate at least among the matter contained in the gas discharged by internal combustion engines, such as a diesel power plant, and relates to the filter for particulate uptake used in order to purify the hydrocarbon in exhaust gas (HC), and a carbon monoxide.

[0002]

[Description of the Prior Art] The matter harmful to the body is contained in the particulate discharged by internal combustion engines, such as a diesel power plant, and it has been a technical problem on an environment to remove this. For this reason, in the former, after it carries out uptake of the particulate and it carries out constant-rate uptake with the filter prepared in the exhaust air system of a diesel power plant, the approach of carrying out combustion removal of the particulate by the electric heater, a burner, etc. is performed. Moreover, the combustion temperature of a particulate [the platinum metal catalyst supported in the filter] is lowered, and there is also a method of burning continuously the particulate which carried out uptake. In the case of the approach of carrying out combustion removal of the particulate in which the former carried out uptake by the electric heater, a burner, etc., the filter maximum temperature at the time of combustion rises, so that there are many particulate amounts of uptake, a filter may be damaged with the thermal stress concerning a filter, and the particulate amount control of uptake is important, and it has come to control the amount of uptake completely. Since the thermal stress which combustion temperature becomes comparatively low and is applied to a filter becomes small in combustion by the latter catalyst, it excels in thermal resistance.

[0003] Generally in the above-mentioned approach, the cordierite which shows low-thermal expansibility is mainly used for particulate uptake as the quality of the material, using the honeycomb structure object of a ceramic in many cases.

[0004] Cel opening of one end of the ceramic monolith of honeycomb structure, for example, cel opening by the side of a gas inlet, is *****(ed) for the diesel emission-gas-purification filter made into the object of this invention every piece, and cel opening by the side of a gas outlet is chisel *****(ed) about the cel which opening of an entrance side is not *****(ing). Therefore, exhaust gas passes the pore of a cel side attachment wall, and uptake of the particulate which flows with exhaust gas is carried out inside the front face of this cel rule wall, and the pore of a cel rule wall.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When the porosity ceramic filter of honeycomb structure *****(s) the both ends of a monolith honeycomb by turns as mentioned above, gas has an advantage with particulate collection efficiency higher than the filter of other structures for the structure of flowing in the cel which passes the several micrometers - dozens of micrometers pore of a cell wall, and adjoins. In order to support a catalyst in this filter, when coating the interior of a cel side-attachment-wall front face and the pore of a cel side attachment wall with high specific-surface-area ingredients, such as an activated alumina, as that support, there is a problem that pressure loss becomes high compared with the filter which a high specific-surface-area ingredient blockades the pore of a cel side attachment wall, and has not coated. Since it will lead to the fall of engine power if the pressure loss of a filter is high, the lower possible one of pressure loss is good. However, in order

to make pressure loss low, when the porosity of a filter and a pore diameter are enlarged too much, there is a possibility of reducing particulate collection efficiency.

[0006] When coating the ceramic support of honeycomb structure with high specific-surface-area ingredients, such as an activated alumina, some things which specified the particle size of an activated alumina are well-known. Although it has prescribed that activated-alumina particle size is 0.1-100 micrometers by JP,55-1818,B, mixing with amorphism aluminas, such as boehmite, is a premise, and it is supposed that the bond strength of an activated-alumina coating layer will improve by this. Moreover, in JP,4-80736,B, it is supposed by prescribing that the mean particle diameter of an activated alumina is 20 micrometers or less that it is effective in securing the dispersibility by which the activated-alumina slurry was stabilized, and the bond strength of an activated-alumina coating layer will improve. However, when the ceramic support of honeycomb structure is coated with an activated alumina, all are aimed at raising bond strength in order to prevent exfoliation of a coating layer. And these are flow through mold exhaust gas purges, in order not to pass through the inside of the wall of a honeycomb, for exhaust gas to be the thing of a format which passes through the tubular path formed with the wall, to be unable to call it a filter and to strengthen reinforcement of a wall, generally, the porosity of a wall is low and a pore diameter is small.

[0007] By ***** (ing) the both ends of the porosity monolith honeycomb of honeycomb structure by turns, in the porosity honeycomb filter of structure which flows in the cel which gas passes the pore of a cell wall and adjoins, this invention coats homogeneity with charges of high facing, such as an activated alumina, not only the front face of a cel side attachment wall but inside the pore of a cel side attachment wall, and aims at offering what moreover does not produce the problem that pressure loss is high.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In the diesel emission-gas-purification filter which has a porosity ceramic honeycomb structure object according to invention according to claim 1 the porosity of the cel side attachment wall of this honeycomb structure object at 40 - 65% When more than 90wt% of the high specific-surface-area ingredient which average pore size is 5-35 micrometers, and is supported by this makes it smaller than the average pore size of the above-mentioned honeycomb structure object cel side attachment wall The diesel emission-gas-purification filter which has coating of the high specific surface ingredient of this invention can be made [of pressure loss] low.

[0009]

[Embodiment of the Invention] The diesel emission-gas-purification filter of this invention covers high specific-surface-area ingredients, such as an activated alumina, on the cel side-attachment-wall front face of a ceramic monolith honeycomb structure object, and the interior pore front face of a cel side attachment wall, covers a catalyst metal on it, and is made by ***** (ing) by turns the both ends of cel opening of the honeycomb subsequently obtained.

[0010] The ceramic monolith honeycomb structure object used for this invention It is desirable to be made from the cordierite (chemical composition 2MgO , $2\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and 5SiO_2) conventionally known as low-fever expansion coefficient ceramics. It is about 45% - 60% preferably [the porosity of a side attachment wall / that it is about 40% - 65%], and more preferably, and is about 10 micrometers - 30 micrometers preferably [average pore size / that it is about 5 micrometers - 35 micrometers] and more preferably.

[0011] As for the particle size of high specific-surface-area ingredients, such as an activated alumina with which said honeycomb structure object is coated on the other hand, it is desirable that they are more than the 90wt% and a desirable particle size more than with 95wt% smaller than the average pore size of said honeycomb structure object. When there is more what has a larger particle size of a high specific-surface-area ingredient than the average pore size of said honeycomb construct than 10wt(s)%, since do not go into the pore inside the cel side attachment wall of said honeycomb structure object, but a wrap quantity specific-surface-area ingredient increases a cel side-attachment-wall front face relatively, the thickness of a coating layer becomes thick and a pressure drop buildup becomes large, a high specific surface ingredient is not desirable. Moreover, when the particle size of the thing beyond 90wt% of a high specific-surface-area ingredient is smaller than the average pore size of said honeycomb structure object, the high specific-surface-area ingredient included in the pore inside a cel side attachment wall increases. The rise of a pressure loss can be suppressed by

distributing homogeneity and coating, without performing the Ayr blow or suction with a cleaner enough at this time, removing the excessive charge slurry of high facing, and making the inside of pore blockade. When a pressure loss makes Ayr flow in a filter from the entrance side of a filter and makes Ayr flow out of a filter from the outlet side of a filter, the amount of Ayr which is the difference of Ayr of an entrance side and an outlet side, and is made to flow from an entrance side is measured the condition for 2000L/(linear velocity of 1.8cm/second), and it is desirable that it is below 45mmAq (water column).

[0012] The cel of an outlet side is discharged from the outlet of a cel where the gas which flowed from the cel of an entrance side as structure for the diesel emission-gas-purification filter of this invention to carry out uptake of the particulate contained in the exhaust gas of a diesel power plant passes through a cel side attachment wall for a **** suggestion ***** reason, and adjoins. When passing through a cell wall, uptake only of the particulate in exhaust gas is carried out. When smaller at this time than the range of the above [the porosity and average pore size of a honeycomb before activated-alumina covering which constitutes a filter], particulate collection efficiency improves, but since the pressure loss of a filter becomes high and engine power declines, it is not desirable.

Moreover, since particulate collection efficiency will fall if larger than this range, it is not desirable.

[0013] Moreover, the reason the particle diameter of high specific-surface-area ingredients, such as an activated alumina, is the above range is because a high specific-surface-area ingredient needs to trespass upon the interior of the pore of the cel side attachment wall of said honeycomb structure object. Although only the front face of a cel side attachment wall coated honeycomb mold monolith support with the high specific-surface-area ingredient conventionally, since the particulate contained in exhaust gas stops on the front face of the cel side attachment wall of a filter, and at the interior of the pore of a cel side attachment wall in the case of the honeycomb mold filter of the structure where exhaust gas passes through the interior of pore of a cel side attachment wall, a particulate needs to contact inside this high specific-surface-area ingredient and pore at this time in order to receive a catalysis. Therefore, the aforementioned particle size is required for a high specific-surface-area ingredient. Moreover, the amount of coats of said high specific-surface-area ingredient (the amount of support) has desirable 20 - 75 g/L. When there are few amounts of coats than 20 g/L, the purification capacity of exhaust gas is not low desirable. Moreover, when larger than 75 g/L, since the pressure loss of a filter becomes high and engine power declines, it is not desirable.

[0014] As a high specific-surface-area ingredient in this invention, the other silicas of an activated alumina, a zirconia, a titania, or the thing containing two or more of sorts of these can be used.

[0015] The diesel emission-gas-purification filter of this invention carries out uptake of the particulate contained in the exhaust gas of a diesel power plant at least, and carries out combustion removal. A filter is coated with high specific-surface-area matter, such as an activated alumina, for making a platinum group catalyst metal into the support for carrying out coating preferably.

Generally, a platinum group catalyst metal is used as a catalyst which lowers a particulate combustion temperature, and is further used as an oxidation catalyst of a carbon monoxide or a hydrocarbon. The filter of this invention is a filter which has supported the metal catalyst which consists of at least one kind of platinum group metals preferably.

[0016] Next, the diesel emission-gas-purification filter of this invention is concretely explained with drawing 1 -3. Like drawing 1, the porosity ceramic filter of this honeycomb structure forms the coating layer 4 which becomes the cel side attachment wall 2 of a honeycomb mold filter from the activated-alumina particle 3 by ***** (ing) by turns by the ***** material 1 of the both ends of a monolith honeycomb. If the activated alumina of a particle size smaller than the average pore size of a filter is used like drawing 2 which expanded the A section of drawing 1, since coating is carried out without blockading the interior of the pore 5 of a cel side attachment wall, there are few pressure drop buildups of a filter. However, since the pore of a cell wall is made to blockade when the activated alumina of a bigger particle size than the average pore size of a filter is used like drawing 3 which expanded the A section of drawing 1, the pressure loss of a filter goes up sharply. Moreover, the purification effectiveness of the exhaust gas components (HC, CO, etc.) of a particulate and others by which uptake was carried out to the coating part of an activated alumina inside the cell wall by supporting a platinum group catalyst metal is raised. In addition, the publication of a catalyst metal layer is omitted in these drawings.

[0017] The diesel exhaust gas containing a particulate advances into a cel from the cel entrance side 6, passes a cell wall 2, and leaves it from the cel outlet side 7. At this time, uptake of the particulate is carried out by the pore of a cell wall front face and the interior. Although a platinum group catalyst metal is anew coated after it usually coats an activated alumina, it is also possible to coat with the solution mixed with the activated alumina.

[0018]

[Example] The filter coated using the above ingredients can be suitably used as a diesel particulate filter of low voltage loss. Below, the example and example of a comparison are shown.

[0019] [Example 1] A silica, an aluminum hydroxide, and talc are used for the main raw material. It adds. the carbon for adjusting so that it may become a cordierite (2MgO , $2\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and 5SiO_2) presentation, and then making it porosity -- these main raw materials -- receiving -- 20wt (s)% -- Produce a ceramic honeycomb structure object by the well-known extrusion process, and it calcinates by the 1350 degrees C - 1450 degrees C maximum temperature, the 5 *-200 degree C programming rate, and the holding time of 2 - 20 hours. Porosity had the pore property which is 28 micrometers of average pore size 55%, and the porosity cordierite honeycomb structure object with a diameter [of 140mm] and a die length of 130mm 0.45mm in cel side-attachment-wall thickness and whose number of cels per 1 square inch are 150 pieces was acquired.

[0020] On the other hand, as a high specific-surface-area ingredient, with 5 micrometers of diameters of a centriole, the particle with a larger particle size than 28 micrometers mixed and stirred 670g (Sumitomo Chemical make) of activated aluminas not more than 5wt%, and alumina sol (product made from Nissan chemistry) 330g with 4l. of water, and produced the activated-alumina slurry.

[0021] The aforementioned porosity cordierite honeycomb structure object was completely dipped in the activated-alumina slurry (wash coat). Then, the slurry which adhered too much in an air cleaner and compression Ayr was removed as completely as possible. Five kinds of honeycombs from which coating is repeated and the amount of coats differs were produced. Furthermore, after that, it dried at 120 degrees C for 2 hours, and calcinated at 800 degrees C. The amount of coats per unit volume was computed from the honeycomb weight difference before and behind a wash coat <amount [g/L] of coats = (after [a before / a coat / weight-coat] weight) / honeycomb volume>. Then, after dipping 0.1 mols into the chloroplatinic acid water solution of /L for 30 minutes and making it dry at 120 degrees C for 2 hours, it calcinated at 800 degrees C and platinum was made to support. The amounts of support of platinum were about 2 g/L.

[0022] Cel opening by the side of the gas inlet of the honeycomb structure object which made platinum support was ***** (ed) every piece, and it ***** (ed) [chisel] in the gas outlet side about the cel which is not ***** (ing) by the entrance side. Especially as long as ***** material is a ceramic ingredient with the thermal resistance of 1000 degrees C or more, such as cordierite, an alumina, and a zirconia, it may not be limited, but the adhesives made from a ceramic are sufficient as it. Cordierite was used in this example. Thus, the filter with catalyst support with which the amounts of activated-alumina coats differ was produced (support A-1 - support A-4).

[0023] [Example 2] The porosity cordierite honeycomb filter used in the example 1 and the same filter were produced by the same approach, and as a high specific-surface-area ingredient, with 2 micrometers of diameters of a centriole, the bigger particle than 28 micrometers mixed 670g (Sumitomo Chemical make) of 5% or less of activated aluminas with alumina sol (product made from Nissan chemistry) 330g, and 4l. of water, and carried out the wash coat of said filter to the stirred activated-alumina slurry. Five kinds of filters with which coating is repeated and the amounts of coats differ were produced. Then, the slurry which adhered too much in an air cleaner and compression Ayr was removed as completely as possible. Furthermore, after that, it dried at 120 degrees C for 2 hours, and calcinated at 800 degrees C. After having dipped into the chloroplatinic acid water solution for 30 minutes after investigating the amount of coats, and making it dry at 120 degrees C for 2 hours, it calcinated at 800 degrees C and platinum was made to support. The amounts of support of platinum were about 2 g/L.

[0024] Then, cel opening by the side of the gas inlet of the honeycomb structure object which made platinum support was ***** (ed) every piece using cordierite, in the gas outlet side, it ***** (ed) [chisel] about the cel which is not ***** (ing) by the entrance side, and the filter with catalyst support was produced (support B-1 - support B-5).

[0025] [Example 1 of a comparison] The porosity cordierite honeycomb filter used in the example 1 and the same filter were produced by the same approach, as a high specific-surface-area ingredient, 670g (Sumitomo Chemical make) of activated aluminas of 50 micrometers of diameters of a centriole was mixed with alumina sol (product made from Nissan chemistry) 330g, and 4l. of water, and the wash coat of said filter was carried out to the stirred activated-alumina slurry. Then, the slurry which adhered too much in an air cleaner and compression Ayr was removed as completely as possible. Three kinds of filters with which coating is repeated and the amounts of coats differ were produced. Furthermore, after that, it dried at 120 degrees C for 2 hours, and calcinated at 800 degrees C. After computing the amount of coats, 0.1 mols are dipped into the chloroplatinic acid water solution of /L for 30 minutes, after making it dry at 120 degrees C for 2 hours, it calcinated at 800 degrees C and platinum was made to support. The amount of support of platinum was 2 g/L.

[0026] Then, cel opening by the side of the gas inlet of the honeycomb structure object which made platinum support was ***** (ed) every piece using cordierite, in the gas outlet side, it ***** (ed) [chisel] about the cel which is not ***** (ing) by the entrance side, and the filter with catalyst support was produced (support C-1 - support C-3).

[0027] [the example 2 of a comparison] -- the particle produce the porosity cordierite honeycomb filter used in the example 1, and the same filter by the same approach, and bigger at a main particle size of about 25 micrometers as a high specific-surface-area ingredient than 28 micrometers -- 45wt (s)% -- 670g (Sumitomo Chemical make) of included activated aluminas was mixed with alumina sol (product made from Nissan chemistry) 330g, and 4l. of water, and the wash coat of said filter was carried out to the stirred activated-alumina slurry. Then, the slurry which adhered too much in an air cleaner and compression Ayr was removed as completely as possible. Four kinds of filters with which coating is repeated and the amounts of coats differ were produced. Furthermore, after that, it dried at 120 degrees C for 2 hours, and calcinated at 800 degrees C. After computing the amount of coats, 0.1 mols are dipped into the chloroplatinic acid water solution of /L for 30 minutes, after making it dry at 120 degrees C for 2 hours, it calcinated at 800 degrees C and platinum was made to support. The amounts of support of platinum were about 2 g/L.

[0028] Then, cel opening by the side of the gas inlet of the honeycomb structure object which made platinum support was ***** (ed) every piece using cordierite, in the gas outlet side, it ***** (ed) [chisel] about the cel which is not ***** (ing) by the entrance side, and the filter with catalyst support was produced (support D-1 - support D-4).

[0029] [Example 3 of a comparison] The porosity cordierite honeycomb filter used in the example 1 and the same filter were produced by the same approach, about 2 g/L support of the platinum was carried out similarly, without carrying out coating by the activated alumina, cel opening by the side of the gas inlet of a honeycomb structure object was ***** (ed) every piece, by the gas outlet side, it ***** (ed) [chisel] about the cel which is not ***** (ing) by the entrance side, and the filter with catalyst support was produced (support E).

[0030] The amount of coats of the support produced in the example and the example of a comparison to Table 1 is indicated.

[0031]

[Table 1]

活性アルミナ 中心粒径 (μm)	5				2				
担体の種類	A-1	A-2	A-3	A-4	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
活性アルミナの コート量 (g/L)	30	61	88	118	33	65	88	115	145
活性アルミナ 中心粒径 (μm)	50				25				なし
担体の種類	C-1	C-2	C-3	D-1	D-2	D-3	D-4	E	
活性アルミナの コート量 (g/L)	29	58	89	30	64	92	123	0	

[0032] (Measurement of the pressure loss of a filter with catalyst support) The differential pressure

of a sink, an entrance side, and an outlet side was measured for compression Ayr from the entrance side of a filter about all the filters of the support A obtained by examples 1 and 2 and the examples 1, 2, and 3 of a comparison - Support E. The measurement result of pressure loss is shown in drawing 4 . From this result, this invention article is understood that a pressure loss is lower than the examples 1 and 2 of a comparison which performed coating.

[0033] (Pore distribution measurement of a filter) Pore distribution was measured about all the filters of the support A obtained by examples 1 and 2 and the examples 1, 2, and 3 of a comparison - Support E. The average pore size of support and the relation of the amount of coats of an activated alumina are shown in drawing 5 . If the amount of coats increases, the average pore size of support becomes small. The advantageous average pore size as a diesel clarifying filter of low voltage loss is 5 micrometers - 35 micrometers.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

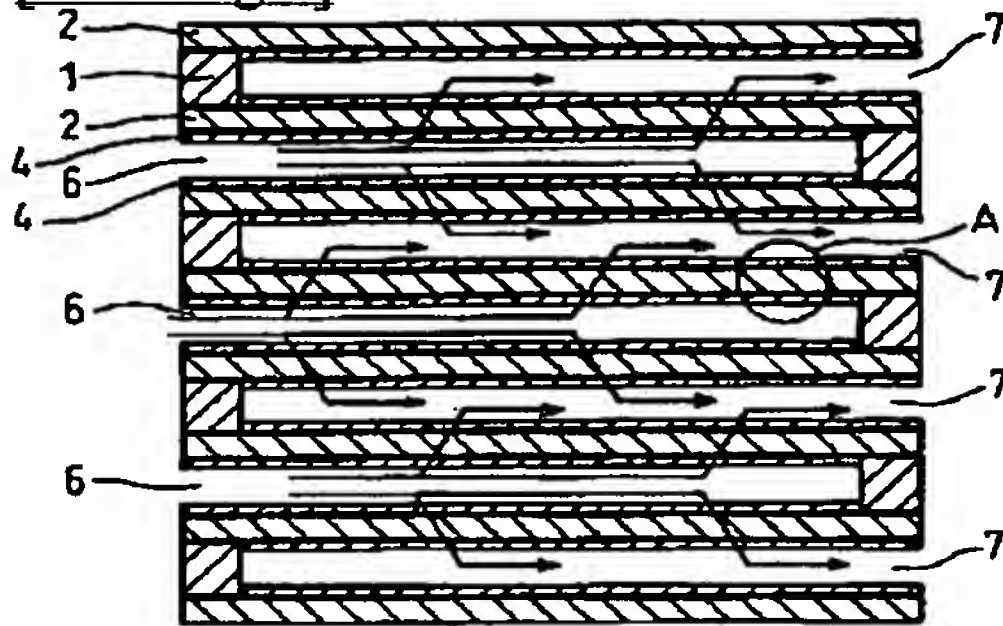
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

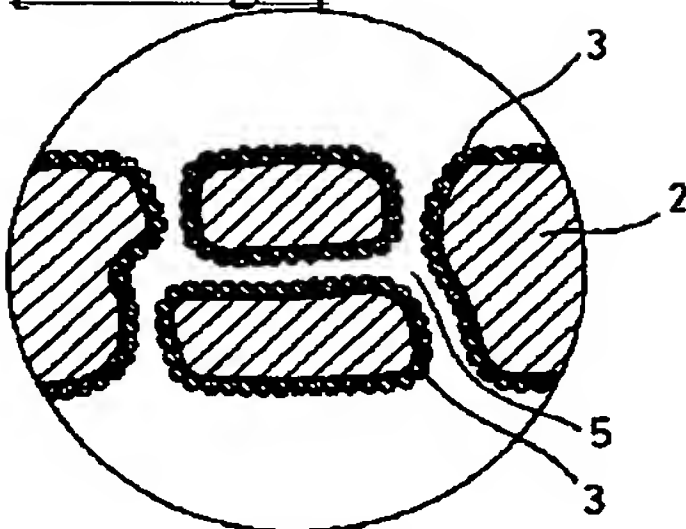
DRAWINGS

[Drawing 1]

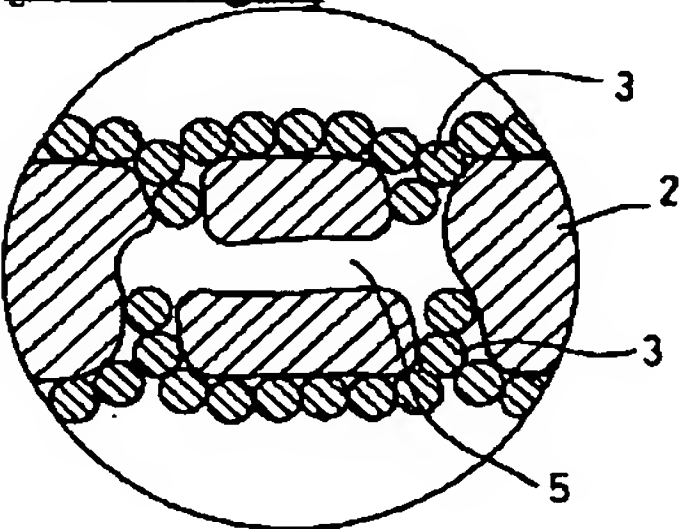


- | | |
|----------------|---------------|
| 1 ... 目封じ材 | 5 ... セル側壁の細孔 |
| 2 ... セル側壁 | 6 ... ガス入口側 |
| 3 ... 活性アルミナ粒子 | 7 ... ガス出口側 |
| 4 ... コーティング層 | |

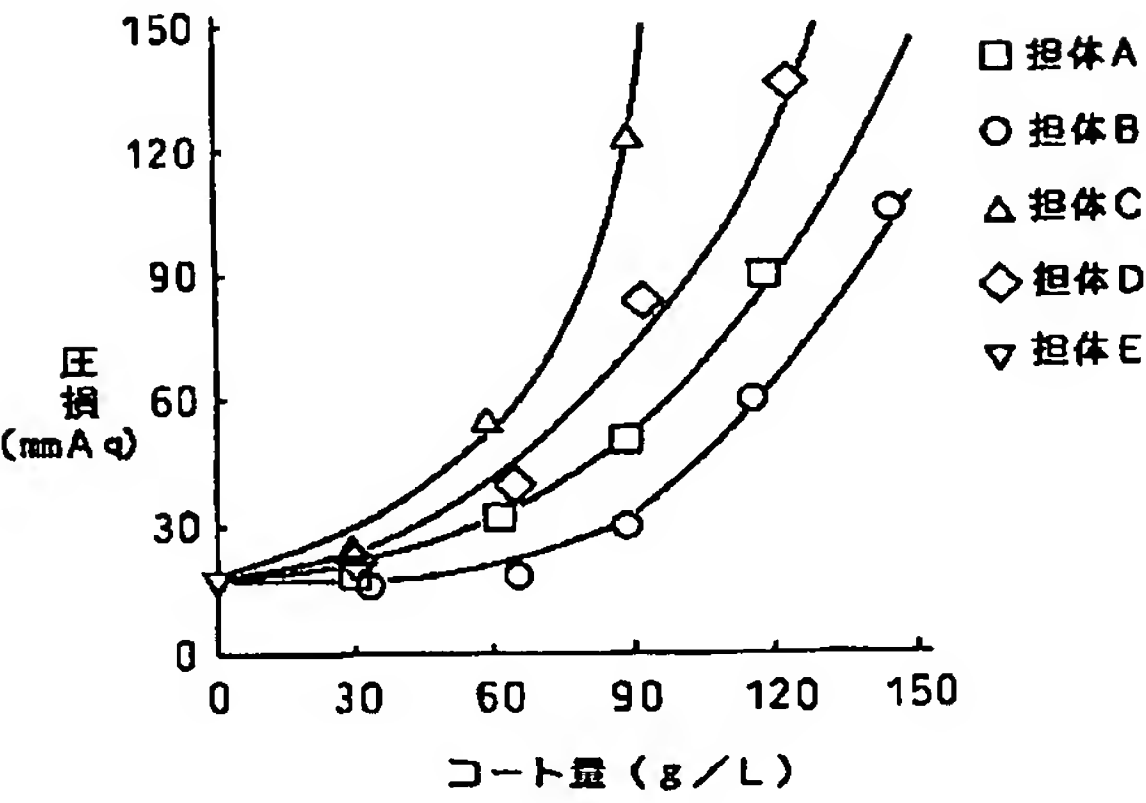
[Drawing 2]



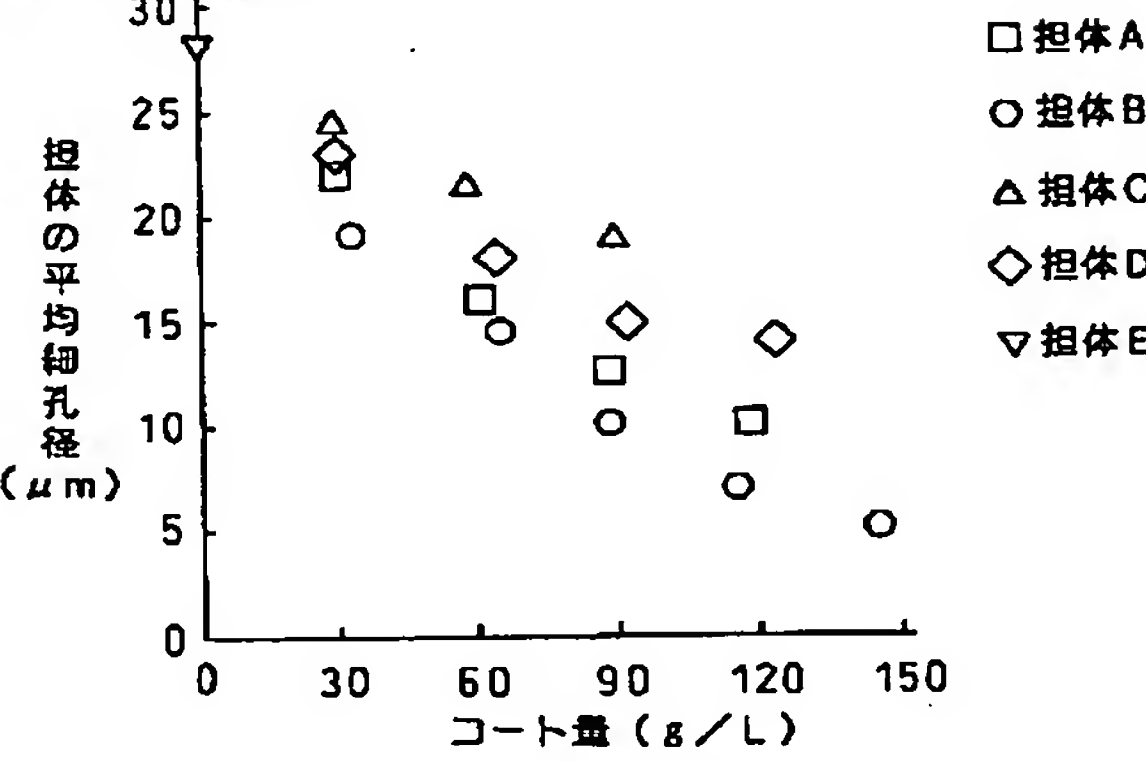
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-220423

(43)Date of publication of application : 26.08.1997

(51)Int.Cl.

B01D 46/00
B01D 39/14
B01D 39/20
B01D 53/86
B01D 53/94
B01J 23/40
F01N 3/02

(21)Application number : 08-028069

(71)Applicant : NIPPON SOKEN INC
DENSO CORP

(22)Date of filing : 15.02.1996

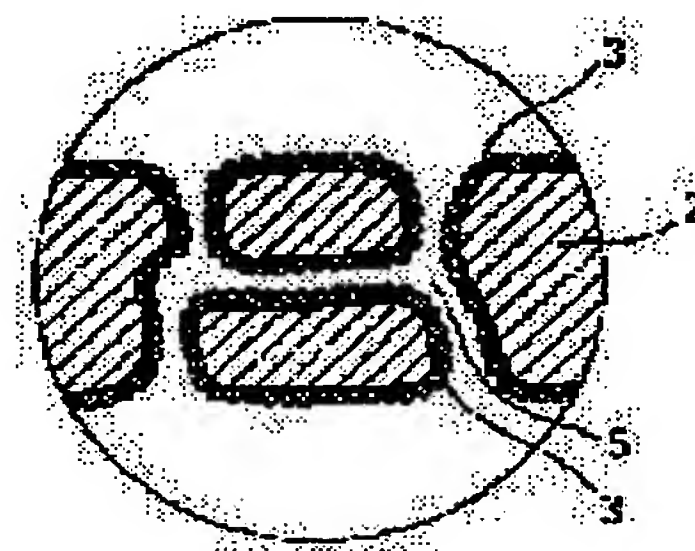
(72)Inventor : NAKAYAMA YOSHINORI
NAKANISHI TOMOHIKO
KAGEYAMA TERUTAKA
KONDO TOSHIHARU

(54) DIESEL EXHAUST GAS PURIFYING FILTER AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a diesel exhaust gas purifying filter low in pressure loss and having material with a large surface area such as an activated alumina, deposited on the surface and the inside part of a honeycomb cell side wall.

SOLUTION: The filter has a porous ceramic filter constituted so as to collect particulates contained in the exhaust gas on the surface and the inside part of the cell side wall 2 by alternately sealing both ends of the cell opening part of a ceramic honeycomb structural body to make the exhaust gas to flow to the adjacent cell through pores of the cell side wall 2 of the honeycomb. In such a case, the cell wall of the honeycomb structural body has 40-60% porosity and 5-35 μ m average pore diameter and is coated with a slurry containing the activated alumina having smaller particle diameter than the average pore diameter.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3560408

[Date of registration]

04.06.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-220423

(43)公開日 平成9年(1997)8月26日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 46/00	3 0 2		B 0 1 D 46/00	3 0 2
39/14			39/14	B
39/20			39/20	
53/86	Z A B		B 0 1 J 23/40	A
53/94			F 0 1 N 3/02	3 0 1 B
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-28069

(22)出願日 平成8年(1996)2月15日

(71)出願人 000004695

株式会社日本自動車部品総合研究所
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地

(71)出願人 000004260

株式会社デンソー
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72)発明者 中山 慶則

愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会
社日本自動車部品総合研究所内

(72)発明者 中西 友彦

愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会
社日本自動車部品総合研究所内

(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

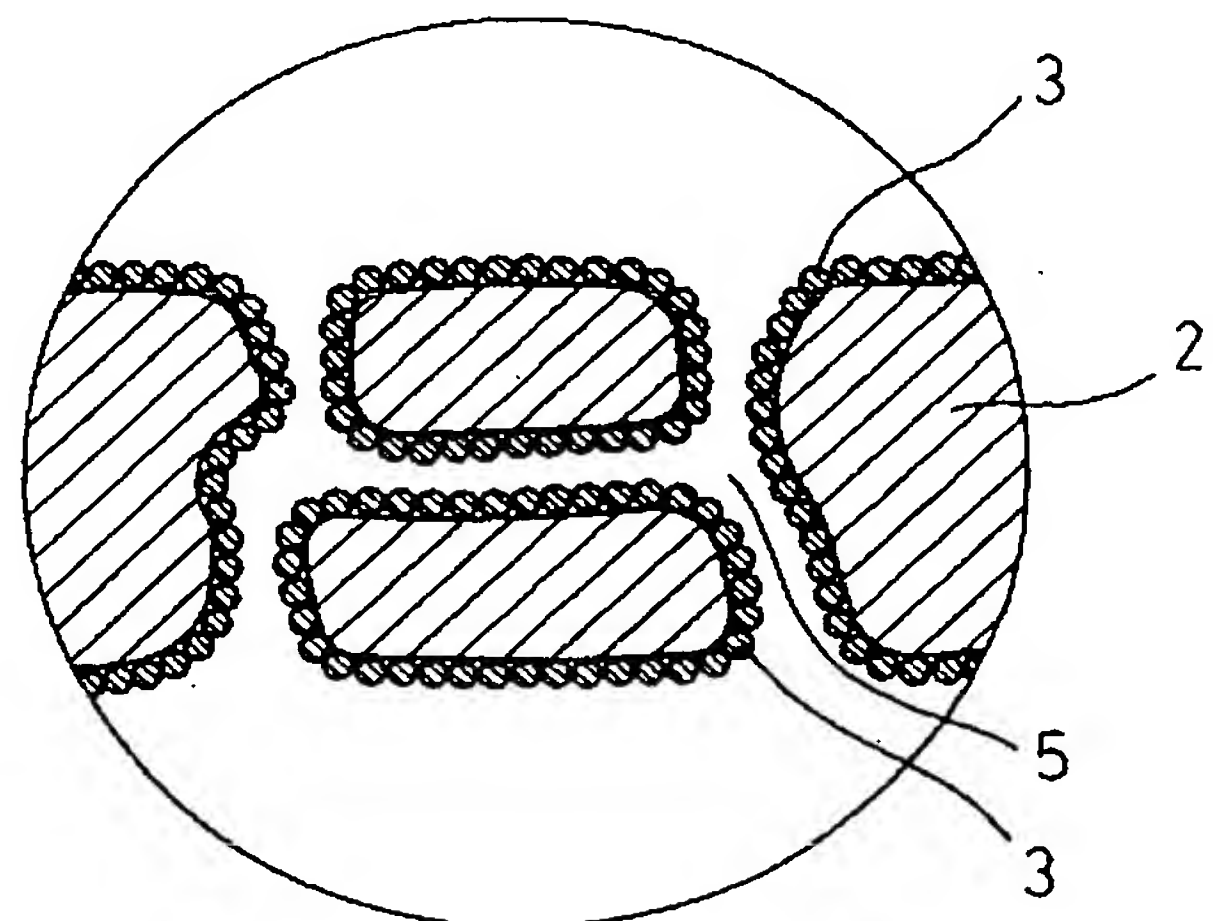
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ディーゼル排ガス浄化フィルタおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 圧損失が低く、ハニカムセル側壁の表面及びセル側壁内部に活性アルミナ等の高表面材料を担持させているディーゼル排ガス浄化フィルタを提供する。

【解決手段】 セラミックハニカム構造体のセル開口部の両端を交互に目封じすることによりハニカムのセル側壁の気孔を通過して排ガスを隣接するセルに流し、排ガスに含まれるパティキュレートがセル側壁の表面及び内部で捕集するようにした多孔質セラミックフィルタを有するディーゼル排ガス浄化フィルタにおいて、上記ハニカム構造体が、セル壁にて、気孔率40～60%で、平均細孔径5～35 μ mであり、その平均細孔よりも小さな粒径の活性アルミナを含むスラリーでコーティングしたものである。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セラミックハニカム構造体のセル開口部の両端を交互に目封じすることによりハニカムのセル側壁の気孔を通過して排ガスを隣接するセルに流し、排ガスに含まれるパティキュレートのみをセル側壁の表面および内部で捕集するようにした多孔質セラミックフィルタを有し、前記パティキュレートを燃焼する触媒金属を前記側壁表面及び内部に担持したディーゼル排ガス浄化フィルタにおいて、前記セラミックハニカム構造体が、そのセル側壁の気孔率が 40～65%で、平均細孔径が 5～35 μm であり、前記触媒金属を担持する担体として、その平均細孔径よりも小さい粒径のものが 90wt% 以上を占める高比表面積材料を担持していることを特徴とするディーゼル排ガス浄化フィルタ。

【請求項 2】 少なくとも一種類の白金族元素からなる触媒金属が担持されている請求項 1 記載のフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出されるガスに含まれている物質のうち少なくともパティキュレートを除去し、排気ガス中の炭化水素 (HC)、一酸化炭素を浄化するために用いられるパティキュレート捕集用のフィルタに関する。

【0002】

【従来の技術】 ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出されるパティキュレートには、人体に有害な物質が含まれており、これを除去することが環境上の課題となっている。このため、従来では、ディーゼルエンジンの排気系に設けたフィルタでパティキュレートを捕集し、一定量捕集した後パティキュレートを電気ヒータやバーナ等で燃焼除去する方法が行われている。また、フィルタに担持した白金族金属触媒でパティキュレートの燃焼温度を下げ、捕集したパティキュレートを連続的に燃焼させる方法もある。前者の捕集したパティキュレートを電気ヒータやバーナ等で燃焼除去する方法の場合、パティキュレートの捕集量が多いほど燃焼時のフィルタ最高温度が上昇し、フィルタにかかる熱応力でフィルタが破損することがあり、パティキュレートの捕集量制御が重要であり、完全に捕集量を制御するには至っていない。後者の触媒による燃焼の場合、燃焼温度が比較的低下し、フィルタにかかる熱応力が小さくなるため、耐熱性に優れている。

【0003】 上記の方法において、パティキュレートの捕集にはおもに、セラミックのハニカム構造体を用いることが多く、その材質としては、低熱膨張性をしめすコーディエライトが一般的に用いられる。

【0004】 本発明の対象とするディーゼル排ガス浄化フィルタは、ハニカム構造のセラミックモノリスの片端のセル開口部、例えばガス入口側のセル開口部は一個おきに目封じしてあり、ガス出口側のセル開口部は入口側

の開口部が目封じしていないセルについてのみ目封じする。したがって、排気ガスはセル側壁の細孔を通過し、排気ガスとともに流れるパティキュレートはこのセル側壁の表面およびセル側壁の細孔内部で捕集される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ハニカム構造の多孔質セラミックフィルタは前記のようにモノリスハニカムの両端を交互に目封じすることにより、ガスはセル壁の数 μm ～数十 μm の気孔を通過して隣接するセルに流れる構造のため、パティキュレートの捕集効率が他の構造のフィルタよりも高い利点がある。このフィルタに触媒を担持するため、その担体として活性アルミナ等の高比表面積材料をセル側壁表面およびセル側壁の細孔内部にコーティングする場合、高比表面積材料がセル側壁の細孔を閉塞してしまい、コーティングしてないフィルタに比べ圧力損失が高くなるという問題がある。フィルタの圧力損失が高いとエンジン出力の低下につながるため、圧力損失はできるだけ低いほうがよい。しかし、圧力損失を低くするため、フィルタの気孔率、気孔径を大きくしすぎるとパティキュレートの捕集効率を低下させてしまう恐れがある。

【0006】 ハニカム構造のセラミック担体に活性アルミナ等の高比表面積材料をコーティングする場合、活性アルミナの粒径を規定したものがいくつか公知となっている。特公昭 55-1818 号公報では、活性アルミナ粒径を 0.1～100 μm であると規定しているが、ベーマイト等の無定形アルミナと混合することが前提であり、これにより活性アルミナコーティング層の接着強度が向上するとしている。また、特公平 4-80736 号公報では、活性アルミナの平均粒径を 20 μm 以下であると規定することにより、活性アルミナスラリーの安定した分散性を確保するのに有効であり、活性アルミナコーティング層の接着強度が向上するとしている。しかし、いずれも、ハニカム構造のセラミック担体に活性アルミナをコーティングしたとき、コーティング層の剥離を防止するために接着強度を向上させることを目的としている。そしてこれらはフロースルー型排ガス浄化装置であって、排ガスがハニカムの壁の中を通過せず、その壁で形成された管状通路を通過する形式のもので、フィルタと呼べるものではなく、壁の強度を強くするため一般に壁の気孔率は低く気孔径は小さいものである。

【0007】 本発明は、ハニカム構造の多孔質モノリスハニカムの両端を交互に目封じすることにより、ガスがセル壁の気孔を通過して隣接するセルに流れる構造の多孔質ハニカムフィルタにおいて、活性アルミナ等の高表面積材料をセル側壁の表面だけでなく、セル側壁の細孔内部にも均一にコーティングし、しかも圧力損失が高いという問題を生じないものを提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明によれば、多孔質セラミックハニカム構造体を有するディーゼル排ガス浄化フィルタにおいて、このハニカム構造体のセル側壁の気孔率が40～65%で、平均細孔径が5～35 μ mであり、これに担持される高比表面積材料の90wt%以上が上記ハニカム構造体セル側壁の平均細孔径よりも小さくすることによって、本発明の高比表面積材料のコーティングを有するディーゼル排ガス浄化フィルタを圧力損失の低いものとすることができる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のディーゼル排ガス浄化フィルタは、セラミックモノリスハニカム構造体のセル側壁表面及びセル側壁内部細孔表面に活性アルミナ等の高比表面積材料を被覆し、その上に触媒金属を被覆し、次いで得られたハニカムのセル開口部の両端を交互に目封じすることにより作られる。

【0010】本発明に用いるセラミックモノリスハニカム構造体は、従来低熱膨張係数セラミックスとして知られているコーディエライト（化学組成 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ）で作られているのが好ましく、側壁の気孔率は約40%～65%であるのが好ましく、より好ましくは約45%～60%であり、平均細孔径は約5 μ m～35 μ mであるのが好ましく、より好ましくは約10 μ m～30 μ mである。

【0011】一方、前記ハニカム構造体にコーティングする活性アルミナ等の高比表面積材料の粒径は、その90wt%以上、好ましくは95wt%以上が前記ハニカム構造体の平均細孔径よりも小さな粒径であることが望ましい。高比表面積材料の粒径が前記ハニカム構成体の平均細孔径よりも大きいものが10wt%より多い場合、高比表面積材料は前記ハニカム構造体のセル側壁内部の細孔に入らず、セル側壁表面を覆う高比表面積材料が相対的に増加し、コーティング層の膜厚が厚くなり圧損上昇が大きくなるので好ましくない。また、高比表面積材料の90wt%以上のものの粒径が前記ハニカム構造体の平均細孔径よりも小さい場合、セル側壁内部の細孔に入る高比表面積材料が増加する。このときエアブローまたは、クリーナによる吸引を十分行ない余分な高表面積材料スラリーを取り除き、細孔内を閉塞させることなく均一に分散させてコーティングすることで、圧損の上昇を抑えることができる。圧損は、フィルタの入口側よりフィルタ内にエアーを流入させ、フィルタの出口側よりフィルタ外へエアーを流出させたとき、入口側と出口側のエアーの差であり、入口側より流入させるエアー量は2000L/分（線速度1.8cm/秒）の条件で測定して、45mmAq（水柱）以下であることが望ましい。

【0012】本発明のディーゼル排ガス浄化フィルタは、ディーゼルエンジンの排ガス中に含まれるパティキュレートを捕集するための構造として入口側のセルから流入したガスは出口側のセルは目封じされているため、

セル側壁を通り抜け隣接するセルの出口から排出される。セル壁を通り抜けるとき排ガス中のパティキュレートのみが捕集される。このとき、フィルタを構成する活性アルミナ被覆前のハニカムの気孔率と平均細孔径が前記の範囲より小さい場合、パティキュレートの捕集効率が向上するが、フィルタの圧力損失が高くなりエンジン出力が低下するので好ましくない。また、この範囲より大きいとパティキュレートの捕集効率が低下するので好ましくない。

10 【0013】また、活性アルミナ等の高比表面積材料の粒子径が前記のような範囲である理由は、高比表面積材料が前記ハニカム構造体のセル側壁の細孔内部に侵入する必要があるためである。従来、高比表面積材料をハニカム型モノリス担体にコーティングするのはセル側壁の表面のみであったが、排ガスがセル側壁の細孔内部を通過するような構造のハニカム型フィルタの場合、排ガスに含まれるパティキュレートがフィルタのセル側壁の表面上およびセル側壁の細孔内部に留まるので、このとき、パティキュレートはこの高比表面積材料と細孔内部で接触することが、触媒作用を受けるために必要である。したがって、高比表面積材料は前記の粒径が必要である。また、前記高比表面積材料のコート量（担持量）は20～75g/Lが好ましい。コート量が20g/Lよりも少ない場合、排ガスの浄化能力が低く好ましくない。また75g/Lよりも大きい場合、フィルタの圧損が高くなってエンジン出力が低下するため好ましくない。

20 【0014】本発明における高比表面積材料としては活性アルミナの他シリカ、ジルコニア、チタニア、又はこれらの内の2種以上を含むものを使用することができる。

30 【0015】本発明のディーゼル排ガス浄化フィルタは、少なくともディーゼルエンジンの排ガスに含まれているパティキュレートを捕集し、燃焼除去させるものである。活性アルミナ等の高比表面積物質をフィルタにコーティングするのは、好ましくは白金族触媒金属をコーティングさせるための担体にするためである。一般に白金族触媒金属はパティキュレートの燃焼温度を下げる触媒として用いられ、さらに一酸化炭素や炭化水素の酸化触媒として用いられている。本発明のフィルタは、好ましくは少なくとも一種の白金族元素からなる金属触媒を担持してあるフィルタである。

40 【0016】次に、本発明のディーゼル排ガス浄化フィルタについて図1～3をもって具体的に説明する。図1のように、このハニカム構造の多孔質セラミックフィルタはモノリスハニカムの両端の目封じ材1で交互に目封じすることにより、ハニカム型フィルタのセル側壁2に活性アルミナ粒子3からなるコーティング層4を形成している。図1のA部を拡大した図2のようにフィルタの平均細孔径よりも小さな粒径の活性アルミナを用いれ

ば、セル側壁の細孔5の内部を閉塞することなくコーティングされるのでフィルタの圧損上昇が少ない。しかし、図1のA部を拡大した図3のようにフィルタの平均細孔径よりも大きな粒径の活性アルミナを用いた場合、セル壁の細孔を閉塞させるので、フィルタの圧損は大幅に上昇する。また、活性アルミナのコーティング部分に白金族触媒金属を担持することで、セル壁内部で捕集されたパティキュレートおよび他の排ガス成分(HC、CO等)の浄化効率を高めている。尚、これらの図面において触媒金属層の記載は省略している。

【0017】パティキュレートを含みディーゼル排ガスは、セル入口側6からセル内に進入し、セル壁2を通過してセル出口側7から出ていく。このとき、パティキュレートはセル壁表面および内部の細孔で捕集される。白金族触媒金属は、通常活性アルミナをコーティングした後にあらかじめコーティングするが、活性アルミナと混合した溶液でコーティングすることも可能である。

【0018】

【実施例】以上のような材料を用いてコーティングしたフィルタは、低圧損のディーゼルパティキュレートフィルタとして好適に用いることができる。以下に、その実施例と比較例を示す。

【0019】〔実施例1〕主原料にシリカ、水酸化アルミニウム、タルクを用い、コーディエライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)組成になるように調整し、つぎに多孔質にするためのカーボンをこれら主原料に対して20wt%添加して、公知の押し出し製法でセラミックハニカム構造体を作製し、1350℃～1450℃の最高温度、5℃～200℃の昇温速度、2～20時間の保持時間で焼成して、気孔率が55%、平均細孔径28μmの細孔特性を持ち、セル側壁厚さ0.45mm、1平方インチあたりのセル数が150個の直径140mm、長さ130mmの多孔質コーディエライトハニカム構造体を得た。

【0020】一方、高比表面積材料として、中心粒径5μmで、粒径が28μmより大きい粒子が5wt%以下の活性アルミナ(住友化学製)670gとアルミナゾル(日産化学製)330gを水4リッターとともに混合し、攪拌して活性アルミナスラリーを作製した。

【0021】前記の多孔質コーディエライトハニカム構造体を活性アルミナスラリーに完全に浸した(ウォッシュコート)。その後、エアークリーナーおよび圧縮エアーで余分に付着したスラリーをできるだけ完全に取除いた。コーティングを繰り返してコート量の異なる5種類のハニカムを作製した。さらにその後、120℃で2時間乾燥し、800℃で焼成した。単位体積当たりのコート量はウォッシュコート前後のハニカム重量差から算出した<コート量[g/L] = (コート前重量 - コート後重量) / ハニカム体積>。この後、0.1mol/Lの塩化白金酸水溶液中に30分浸し、120℃で2時間

乾燥させた後、800℃で焼成して白金を担持させた。白金の担持量は約2g/Lであった。

【0022】白金を担持させたハニカム構造体のガス入口側のセル開口部を一個おきに目封じし、ガス出口側では入口側で目封じしてないセルについてのみ目封じした。目封じ材はコーディエライト、アルミナ、ジルコニアなどの1000℃以上の耐熱性のあるセラミック材料であれば特に限定せず、セラミック製の接着剤でもよい。この実施例においてはコーディエライトを用いた。このようにして、活性アルミナコート量の異なる触媒担体付きフィルタを作製した(担体A-1～担体A-4)。

【0023】〔実施例2〕実施例1で用いた多孔質コーディエライトハニカムフィルタと同様のフィルタを同様の方法で作製し、高比表面積材料として、中心粒径2μmで、28μmより大きな粒子が5%以下の活性アルミナ(住友化学製)670gをアルミナゾル(日産化学製)330g及び水4リッターとともに混合し、攪拌した活性アルミナスラリーに前記フィルタをウォッシュコートした。コーティングを繰り返してコート量の異なる5種類のフィルタを作製した。その後、エアークリーナーおよび圧縮エアーで余分に付着したスラリーをできるだけ完全に取除いた。さらにその後、120℃で2時間乾燥し、800℃で焼成した。コート量を調べた後、塩化白金酸水溶液中に30分浸し、120℃で2時間乾燥させた後、800℃で焼成して白金を担持させた。白金の担持量は約2g/Lであった。

【0024】その後、コーディエライトを用いて、白金を担持させたハニカム構造体のガス入口側のセル開口部を一個おきに目封じし、ガス出口側では入口側で目封じしてないセルについてのみ目封じし、触媒担体付きフィルタを作製した(担体B-1～担体B-5)。

【0025】〔比較例1〕実施例1で用いた多孔質コーディエライトハニカムフィルタと同様のフィルタを同様の方法で作製し、高比表面積材料として、中心粒径50μmの活性アルミナ(住友化学製)670gをアルミナゾル(日産化学製)330g及び水4リッターとともに混合し、攪拌した活性アルミナスラリーに前記フィルタをウォッシュコートした。その後、エアークリーナーおよび圧縮エアーで余分に付着したスラリーをできるだけ完全に取除いた。コーティングを繰り返してコート量の異なる3種類のフィルタを作製した。さらにその後、120℃で2時間乾燥し、800℃で焼成した。コート量を算出した後、0.1mol/Lの塩化白金酸水溶液中に30分浸し、120℃で2時間乾燥させた後、800℃で焼成して白金を担持させた。白金の担持量は2g/Lであった。

【0026】その後、コーディエライトを用いて、白金を担持させたハニカム構造体のガス入口側のセル開口部を一個おきに目封じし、ガス出口側では入口側で目封じ

してないセルについてのみ目封じし、触媒担体付きフィルタを作製した（担体C-1～担体C-3）。

【0027】〔比較例2〕実施例1で用いた多孔質コーディエライトハニカムフィルタと同様のフィルタを同様の方法で作製し、高比表面積材料として、中心粒径約 $2.5\mu\text{m}$ で、 $2.8\mu\text{m}$ より大きな粒子を45wt%含む活性アルミナ（住友化学製）670gをアルミナゾル（日産化学製）330g及び水4リッターとともに混合し、攪拌した活性アルミナスラリーに前記フィルタをウォッシュコートした。その後、エアークリーナーおよび圧縮エアーで余分に付着したスラリーをできるだけ完全に取り除いた。コーティングを繰り返してコート量の異なる4種類のフィルタを作製した。さらにその後、 120°C で2時間乾燥し、 800°C で焼成した。コート量を算出した後、 0.1mol/L の塩化白金酸水溶液中に30分浸し、 120°C で2時間乾燥させた後、 800°C で焼成して白金を担持させた。白金の担持量は約 2g/L であった。

*

活性アルミナ 中心粒径 (μm)	5				2				
担体の種類	A-1	A-2	A-3	A-4	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
活性アルミナの コート量 (g/L)	30	61	88	118	33	65	88	115	145
活性アルミナ 中心粒径 (μm)	50				25				なし
担体の種類	C-1	C-2	C-3	D-1	D-2	D-3	D-4	E	
活性アルミナの コート量 (g/L)	29	58	89	30	64	92	123	0	

【0032】（触媒担体付きフィルタの圧力損失の測定）実施例1、2、比較例1、2、3により得られた担体A～担体Eのすべてのフィルタについて、フィルタの入口側から圧縮エアーを流し、入口側と出口側の差圧を測定した。圧力損失の測定結果を図4に示す。この結果より、本発明品はコーティングを施した比較例1、2よりも圧損が低いことがわかる。

【0033】（フィルタの細孔分布測定）実施例1、2、比較例1、2、3により得られた担体A～担体Eのすべてのフィルタについて、細孔分布を測定した。担体の平均細孔径と活性アルミナのコート量の関係を図5に示す。コート量が増加していくと担体の平均細孔径は小※

*【0028】その後、コーディエライトを用いて、白金を担持させたハニカム構造体のガス入口側のセル開口部を一個おきに目封じし、ガス出口側では入口側で目封じしてないセルについてのみ目封じし、触媒担体付きフィルタを作製した（担体D-1～担体D-4）。

【0029】〔比較例3〕実施例1で用いた多孔質コーディエライトハニカムフィルタと同様のフィルタを同様の方法で作製し、活性アルミナによるコーティングをせずに白金を同様にして約 2g/L 担持させ、ハニカム構造体のガス入口側のセル開口部を一個おきに目封じし、ガス出口側では入口側で目封じしてないセルについてのみ目封じし、触媒担体付きフィルタを作製した（担体E）。

【0030】表1に実施例および比較例で作製した担体のコート量を記載する。

【0031】

【表1】

※さくなっていく。低圧損のディーゼル浄化用フィルタとして有利な平均細孔径は $5\mu\text{m}$ ～ $35\mu\text{m}$ である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の1例の又は比較例のディーゼル排ガス浄化フィルタの横断面図。

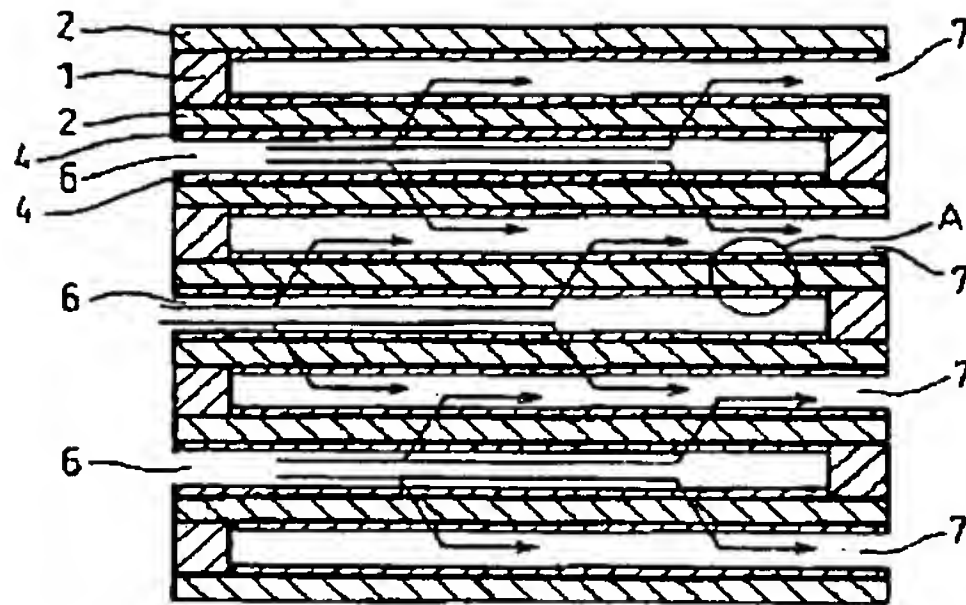
【図2】図1のA部拡大図。

【図3】図1のA部拡大図。

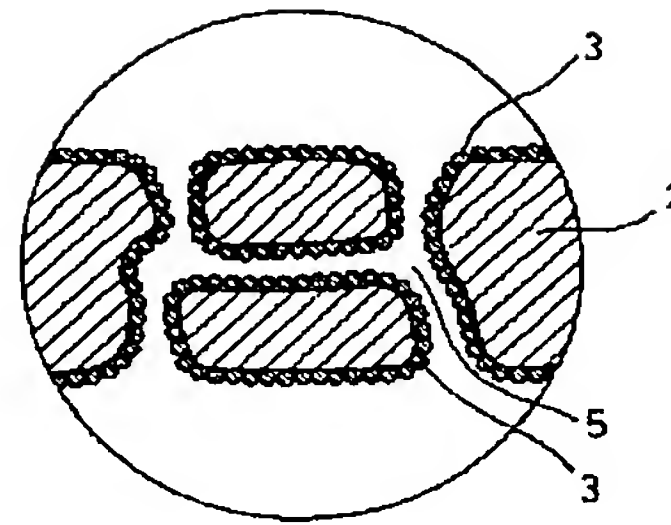
【図4】実施例、比較例のフィルタの圧力損失の測定結果を示すグラフ。

【図5】実施例、比較例のフィルタにおける担体の平均細孔径と活性アルミナのコート量の関係を示すグラフ。

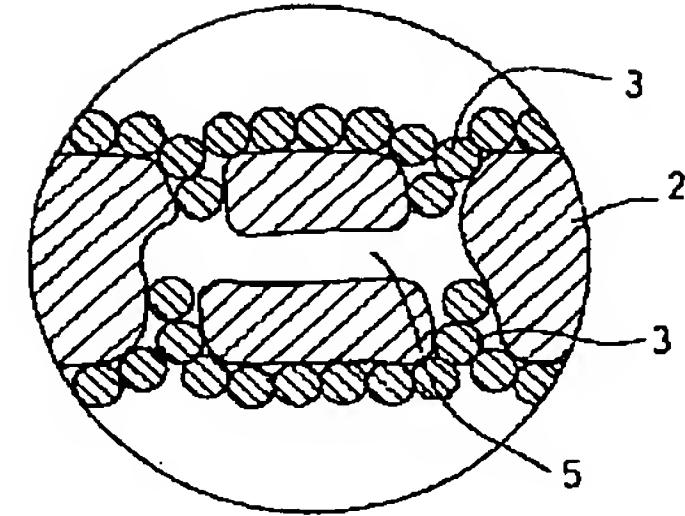
【図1】



【図2】



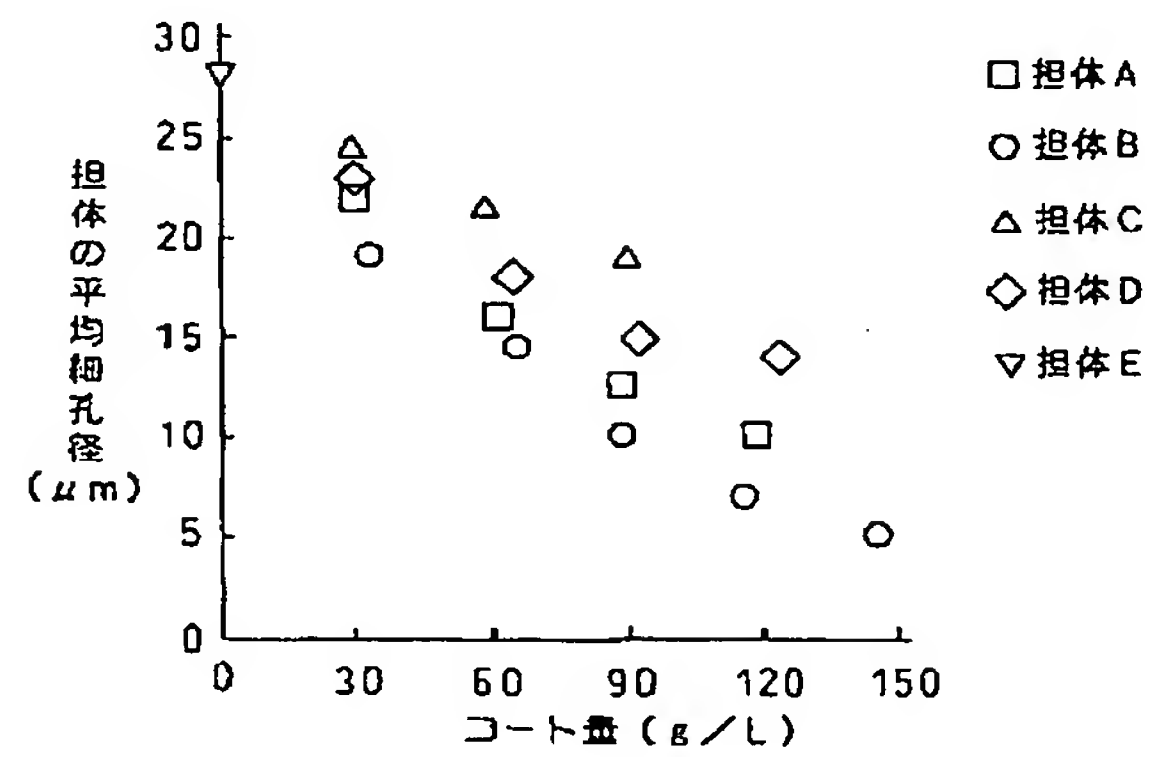
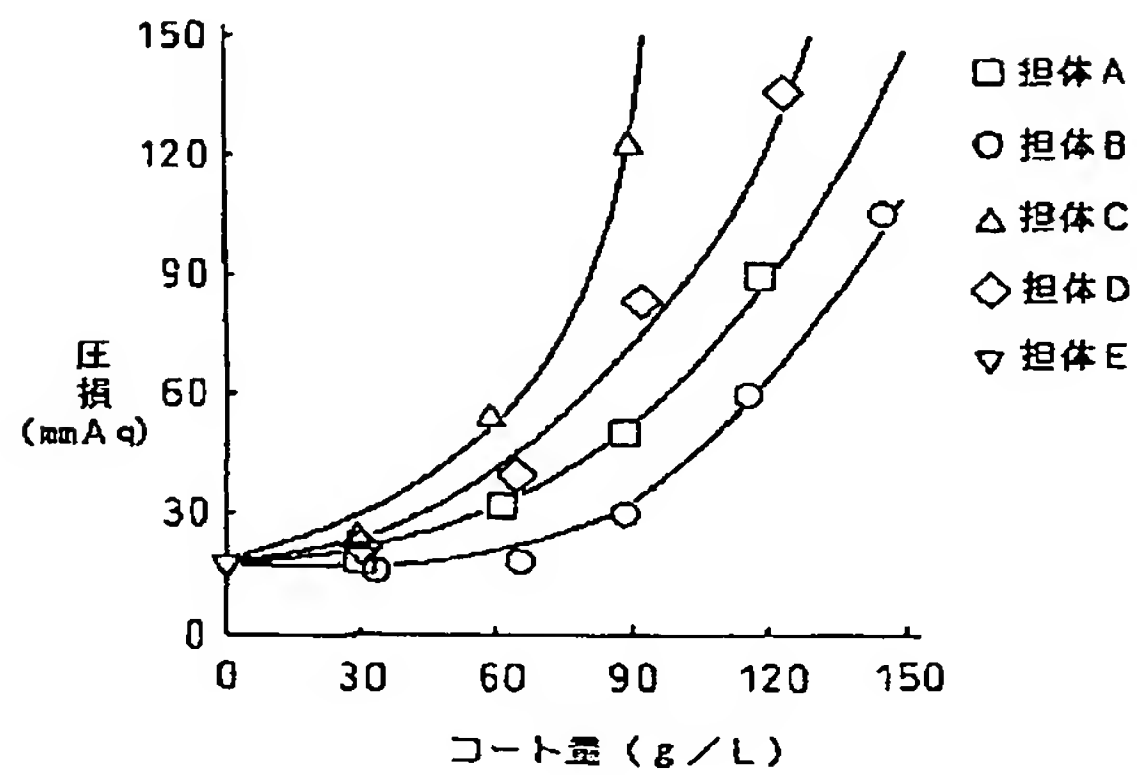
【図3】



【図5】

1...目封じ材 5...セル側壁の細孔
2...セル側壁 6...ガス入口側
3...活性アルミナ粒子 7...ガス出口側
4...コーティング層

【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

B 0 1 J 23/40

F 0 1 N 3/02

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

F I

B 0 1 D 53/36

技術表示箇所

Z A B

1 0 4 B

(72) 発明者 影山 照高

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電
装株式会社内

(72) 発明者 近藤 寿治

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電
装株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.